

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 880.4

Anmeldetag: 30. September 2002

Anmelder/Inhaber: SCHOTT GLAS,
Mainz/DE

Bezeichnung: Weißgläser/Borosilikatgläser mit spezieller
UV-Kante

IPC: C 03 C 3/089

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Ebert

Schott Glas
Hattenbergstr. 10

55122 Mainz

- 1 -

Weißgläser/Borosilikatgläser mit spezieller UV-Kante

Die Erfindung betrifft ein Borosilikatglas mit spezieller Kantenlage und seine Verwendungen.

Um einen UV-Bereich, der allgemein unterhalb von 400nm definiert ist und sich in drei Unterbereiche UVA, UVB und UVC unterteilen lässt, gezielt zu filtern, werden sogenannte Weißgläser oder auch optische Gläser mit definierten Kantenlagen verwendet. Die Kantenlage oder Kantenwellenlänge λ_c entspricht der Hälfte des Reintransmissionsmaximalwertes zwischen Sperr- und Durchlassbereich.

Aus der EP 0 151 346 B1 ist ein Brillenglas bekannt, welches eine UV-Kante im Bereich zwischen 325nm und 335nm aufweist. Hierzu ist dem Glas TiO_2 zugegeben. Der Anteil an TiO_2 beträgt dabei 4-6 Gew% auf Oxidbasis.

Diese Art von Gläsern eignen sich nicht für technische Anwendungsfälle, bei denen eine Formstabilität auch bei hohen Transformationstemperaturen (beispielsweise $>560^{\circ}\text{C}$) und/oder ein stabiler Ausdehnungskoeffizient gefordert ist.

Ein stabiler Ausdehnungskoeffizient erleichtert den Einbau beziehungsweise Wechsel der Gläser in Bauteile.

Wesentlich für die Gläser ist bei solchen technischen Anwendungen auch ihr Transmissionsverlauf inklusive UV-Kante. Im UV-Bereich ist entsprechend dem Anwendungszweck eine definierte steile UV-Kante gefordert. Beispielsweise wird für Beleuchtungstische zum Einbrennen der Phosphoreinheiten in Bildschirmseinheiten UV-Strahlung $>320\text{nm}$ benötigt. Für Experimente mit Pflanzen in der Pflanzenzucht wird durchaus auch harte UV-Strahlung $>280\text{nm}$ eingesetzt. Bewitterungsgeräte zur Qualitätskontrolle wechseln die UV-Bereiche und somit Filter je nach Anspruch.

Die JP 77 066 512 A beschreibt UV-Filterglas mit Kantenlagen von ca. 370nm aus einem Borosilikatglas, das CeO_2 zwingend und ansonsten in Kombination mit TiO_2 enthält. Das CeO_2 verteuert die Materialkosten im Glas erheblich. Zudem wirkt sich CeO_2 auf die Solarisation des Glases negativ aus.

Die DE 639 456 A1 beschreibt ein Lampenglas, aus einem Glas eines relativ breiten Zusammensetzungsbereichs, in dem SiO_2 , B_2O_3 Bestandteil sind und Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , BeO , Na_2O und K_2O enthalten sein können. Das Glas beansprucht keine definierte UV-Kante oder optische Lagen.

Die GB 20 02 341 beschreibt ein optisches Faserglas mit relativ breitem Zusammensetzungsbereich, in dem SiO_2 , B_2O_3 Bestandteil sind und Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , SrO , Na_2O und K_2O enthalten sein können. Das Glas beansprucht ebenfalls keine definierte UV-Kante, sondern Gläser/Fasern mit Brechungsindizegradienten.

Die US 2,832,491 entspricht einem Verfahrenspatent, das zum Vorspannen von Glasscheiben geeignet ist. Die Zusammensetzung des zum Vorspannen geeigneten Glases enthält wiederum SiO_2 und B_2O_3 als Bestandteile im relativ weitem Bereich. Exakte UV-Kanten und optische Lagen lassen sich mit diesem Glas nicht einstellen.

Die DE 195 32 800 A1 beinhaltet die Verwendung von Gläsern zur Desinfektion. Gewährleistet wird von diesen Gläsern eine hohe Transmission im UVB und UVC-Bereich mit reduzierter Transmission im VIS und IR-Bereich. Das heißt, Gläser mit hoher Transmission im Passbereich sind nicht möglich.

Die DE 38 22 733 A1 beschreibt Lotglas aus einem Glas eines relativ breiten Zusammensetzungsbereichs, in dem SiO_2 , B_2O_3 Bestandteil sind und Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , SrO , ZnO , Li_2O , Na_2O und K_2O enthalten sein können, wobei maximal 1 Gew.% Erdalkalimetalloxide enthalten sein dürfen. Ein Erdalkaligehalt von mindestens 1 Gew.% gewährleistet eine gute chemische Resistenz, die die Anwendung dieser Filtergläser in einem feuchten Klima erlauben. Das Glas der DE 38 22 733 A1 ermöglicht keine definierte UV-Kantenlageneinstellung.

Die EP O 505 061 A1 beschreibt Glas für Schutzabdeckungen für Galliumarsenid-Solarzellen mit hoher UV-Absorption im Wellenlängenbereich von kleiner 320nm. Es enthält SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O und CeO_2 als Bestandteil. Fakultativ sind Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , ZnO , SrO , BaO , PbO , Li_2O , As_2O_3 , Sb_2O_3 und F enthalten. Hohe UV-Transmissionen werden bei den beschriebenen Gläsern gezielt vermieden.

Die EP O 953 549 A1 beschreibt Glas für Glasplatten und Substrate, die in der Elektronik zum Einsatz kommen. Wesentlich sind hier die physikalischen Eigenschaften wie Ausdehnungskoeffizient, die untere Kühltemperatur, die Dichte und die Sauerstoffatomdichte. Relevant für diese Gläser sind jedoch nicht die UV-Kantenlage oder die optischen Eigenschaften.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein UV-durchlässiges Glas zu schaffen, dessen Kantenlage im Bereich zwischen 280 und 325nm definiert auf einfache Weise eingestellt werden kann, wobei das Glas bei hohen Betriebstemperaturen formstabil ist und einen relativ konstanten Ausdehnungskoeffizienten aufweist.

Diese Aufgabe wird mit einem Glas gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst.

Das verwendete Borosilikatglas erfüllt die Anforderungen an die Temperatur- und Formstabilität. Dabei lässt sich das Borosilikatglas mit definierter Kantenlage zwischen 280 und 325nm mit hoher Transmission im Passbereich, hoher optischer Dichte im Sperrbereich sowie bestimmten Brechungsindizes und Abbe-Zahlen bereit stellen. Dies wird alleine durch die Variation des Gehaltes an TiO_2 im Glassystem möglich.

Wesentlich für diese Gläser ist die kontinuierliche Produktion mit Kantenlagen λ_c von 280 bis 325nm. Diese kontinuierliche Produktion wird gewährleistet aufgrund des einheitlichen Basisglases. Für die gewünschte Steilkantenlage wird als Dotierung TiO_2 genutzt, wobei ein Zusatz bei sehr niedrigen Kantenlagen $< 290\text{nm}$ nicht erforderlich ist. Diese Art der Produktion spart Kosten und Zeit, das heißt es vermeidet lange Umschmelzphasen, in denen kein brauchbares Glas produziert wird.

Alle hier beschriebenen Gläser werden außer als Weißglas mit bestimmten Kantenlagen auch als optische Gläser mit definierten Brechungsindizes n_d und Dispersion v_d verwendet. Damit sind Anwendungen im Bereich abbildender Optik, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Mikrolithographie möglich.

Ein Glas mit den gewünschten optischen und physikalischen Eigenschaften besteht vorzugsweise aus einem Grundglassystem von 60 bis 70 Gew.% SiO_2 , 10 bis 15 Gew.% B_2O_3 , 5 bis 15 Gew.% Na_2O , 5 bis 10 Gew.% K_2O , 0,1 bis 1 Gew.% CaO , 0,5 bis 3 BaO und fakultativ 0 bis 5 Gew.% Li_2O (bevorzugt Li-frei), 0 bis 2 TiO_2 , 0 bis 0,5 Gew.% Sb_2O_3 und übliche Läutermittel.

Das erfindungsgemäße Glas enthält SiO_2 im Gew.% Bereich zwischen 60 bis 75, bevorzugt 65 bis 75 Gew.%, und fungiert als Glasbildner. Höhere Gehalte würden die Schmelzbarkeit verschlechtern, bei niedrigeren Gehalten die Glasbildung erschweren. Geringere SiO_2 -Anteile im Glas hätten auch zu geringe Abbe-Zahlen zur Folge.

B_2O_3 ist genau wie SiO_2 Glasbildner und verbessert durch Verringerung der Viskosität die Schmelzbarkeit. Im erfindungsgemäßen Glas sind 5 bis 15 Gew. % B_2O_3 , bevorzugt 10 bis 13 Gew. %, enthalten. Geringere Gehalte als 5 Gew. % B_2O_3 würde die Schmelzbarkeit der Gläser verschlechtern, wogegen höhere Gehalte als 15 Gew. % B_2O_3 die chemische Beständigkeit des Glases verschlechtern.

Die enthaltenen Alkalioxide Na_2O (5 bis 15 Gew. %, bevorzugt 6 bis 12 Gew. %) und K_2O (5 bis 10 Gew. %) dienen der Verbesserung der Schmelzbarkeit, das heißt der Verringerung der Viskosität. Bei zu hohen Alkaligehalten würde vor allem die hydrolytische Beständigkeit, aber auch in geringerem Maße die Laugenbeständigkeit verschlechtert. Vor allem jedoch verringert sich die Abbe-Zahl zu sehr.

Von den Erdalkalioxiden sind CaO mit 0,1 bis 1 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew. % und BaO mit 0,5 bis 3 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew. %, im erfindungsgemäßen Glas enthalten. Die Erdalkalioxide verringern die Schmelzviskosität, drängen die Kristallisation zurück und tragen zur Verbesserung der Alkaliresistenz bei. Deshalb ist CaO wenigstens mit 0,1 Gew. % und BaO mit wenigstens 0,5 Gew. % im Glas vorhanden. Beide Oxide sind ebenfalls für die Einstellung der optischen Lage unabkömmlich. Bei höheren Gehalten könnte sich wiederum die Abbe-Zahl zu sehr verringern.

TiO_2 ist als wählbare Komponente für die Einstellung der UV-Kantenlagen größer 280nm erforderlich. Mehr als 1,7 Gew. % TiO_2 im Glas bewirken jedoch kaum noch eine merkliche Verschiebung der UV-Kante in den längerwelligen Bereich

in diesem Glassystem und fördert die Entglasung. Außerdem würden zu hohe Gehalte an TiO_2 als angegeben, den Brechungsindex zu stark erhöhen und die Abbe-Zahl zu sehr senken.

Das Glas kann bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei von teurem CeO_2 gefertigt werden. Dies ist von Vorteil für die Steilheit der Transmissionskurve beim Übergang vom Sperr- zum Passbereich und für die Solarisationsbeständigkeit.

Das Glas kann außerdem bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei von PbO und As_2O_3 sein. Das Glas ist somit frei von toxischen Komponenten und deshalb ökologisch unbedenklich.

Sb_2O_3 ist fakultativ Komponente und dient bei Einsatz als Läutermittel. Dennoch sind andere übliche Läutermittel ebenfalls möglich.

Ausführungsbeispiele:

Zur Herstellung der Beispielgläser wurden übliche optische Rohstoffe eingesetzt.

Das gut homogenisierte Gemenge wurde im Labor in einem Pt-Tiegel bei 1420°C geschmolzen, geläutert und homogenisiert. Anschließend wurde das Glas gegossen und mit 20K/h gekühlt.

Tabelle 1 zeigt ein Schmelzbeispiel für eine 0,5-l-Schmelze:

Oxide	Gew. %		Rohstoff	Einwaage [g]
SiO ₂	69,98		SiO ₂	772,65
B ₂ O ₃	11,19		H ₃ BO ₃	219,5
Na ₂ O	9,49		NaNO ₃	287,79
K ₂ O	7,29	3,8	K ₂ CO ₃	61,69
		3,49	KNO ₃	82,78
CaO	0,2		CaCO ₃	3,94
BaO	1,35		Ba(NO ₃) ₂	25,38
TiO ₂	0,20		TiO ₂	2,22
Sb ₂ O ₃	0,30		Sb ₂ O ₃	3,31

Die Eigenschaften des so erhaltenen Glases sind in Tabelle 2, Beispiel 3 angegeben.

Die Tabelle 2 zeigt 9 Beispiele erfindungsgemäßer Gläser (1bis 9) mit ihren Zusammensetzungen (in Gew.% auf Oxidbasis) und ihre wesentlichen Eigenschaften:

Beispiel Nr.

Oxide	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B ₂ O ₃	11,21	11,20	11,19	11,18	11,17	11,15	11,12	11,10	11,07
BaO	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34	1,34	1,34	1,34
CaO	0,20	0,20	0,2	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
K ₂ O	7,31	7,30	7,29	7,28	7,28	7,26	7,25	7,23	7,21
Na ₂ O	9,51	9,50	9,49	9,48	9,47	9,45	9,43	9,41	9,39
Sb ₂ O ₃	0,28	0,30	0,3	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
SiO ₂	70,13	70,05	69,98	69,91	69,84	69,70	69,56	69,42	69,21
TiO ₂	0,01	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00	1,30
Eigenschaften									
λ_c (d=2mm) [nm]	283	285	302	304	308	312	315	318	320
n_d (20K/h)	1,51423	1,51474	1,51527	1,51588	1,51633	1,51718	1,51805	1,51986	1,52056
v_d (20K/h)	64,32	64,15	63,90	63,69	63,46	63,01	62,60	62,03	61,58
$\alpha_{(20/200^\circ\text{C})}$ [$10^{-6}/\text{K}$]	8,2	8,2	8,1	8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,1
Tg [°C]	571	573	570	572	575	568	567	578	578

In der Fig. 1 ist für eine gegebene Glaszusammensetzung die Kantenlage in Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt aufgetragen. Wie daraus ersichtlich ist, kann die Kantenlage gezielt und reproduzierbar in Folge der Zudosierung von TiO_2 eingestellt werden.

Ansprüche

1. Borosilikatglas mit Zusammensetzung (in Gew.% auf Oxidbasis) von

SiO_2	60-75
B_2O_3	10-15
Na_2O	5-15
K_2O	5-10
CaO	0,1-1
BaO	0,5-3
TiO_2	> 0-1,7
Sb_2O_3	0-0,5

und übliche Läutermittel.

2. Borosilikatglas nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Ge% auf Oxidbasis) von

SiO_2	65-75
B_2O_3	10-13
Na_2O	6-12
K_2O	5-10
CaO	0,1-0,5
BaO	0,5-2,5
TiO_2	0-1,7
Sb_2O_3	0-0,5

und übliche Läutermittel.

3. Borosilikatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet,

dass es zusätzlich enthält (in Gew% auf Oxidbasis):

SrO 0,5-2,5

Mg 0,1-1

Li₂O 0-5.

4. Borosilikatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass es bis auf unvermeidbare Verunreinigungen frei ist von As₂O₃, PbO und CeO₂.

5. Borosilikatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 mit Steilkantenlagen λ_c zwischen 280nm und 325nm und einem Reintransmissionsgrad τ_{ip} im Passbereich von $> 98\%$ und einer optischen Dichte im Sperrbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bei Probendicke von 2 mm.

6. Borosilikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

dass es bei einer Kantenlage im Bereich zwischen 280 bis 295nm einen Gehalt von > 0 bis 0,1 Gew.% auf Oxidbasis TiO₂ aufweist.

7. Borosilikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

dass es bei einer Kantenlage im Bereich zwischen 290 und 305nm einen Gehalt von 0,05 bis 0,3 Gew.% auf Oxidbasis TiO₂ aufweist.

8. Borosilikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass es bei einer Kantenlage im Bereich zwischen 300 bis 315nm einen
Gehalt von 0,16 bis 0,8 Gew.% auf Oxidbasis TiO_2 aufweist.
9. Borosilikatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass es bei einer Kantenlage im Bereich zwischen 310 bis 325nm einen
Gehalt von 0,5 bis 1,7 Gew.% auf Oxidbasis TiO_2 aufweist.
- 10 Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9
für die Herstellung von Filterglas für UV-Sperrfilter im UVB und/oder
UVC-Bereich.
11. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der
Ansprüche 1 bis 10
für die Herstellung von Filterglas für Beleuchtungstische oder Bewitte-
rungsgeräte.
12. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der
Ansprüche 1 bis 10
für die Herstellung von optischem Glas für abbildende Optik, Projektion,
Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Mikrolithographie.
13. Borosilikatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12
mit einer Transformationstemperatur $T_g > 560^\circ\text{C}$, mit einem thermischen
Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20/300)}$ zwischen $7,5$ und $8,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ Steilkan-
tenlagen zwischen 275nm und 325nm.

Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf Borosilikatglas, dessen spektrale Kantenlage im UV-Bereich von 280 bis 325nm auf einfache Weise definiert eingestellt werden kann mit der Zusammensetzung (in Gew.% auf Oxidbasis) von

SiO_2	60-75
B_2O_3	10-15
Na_2O	5-15
K_2O	5-10
Li_2O	0-5
CaO	0,1-1
BaO	0,5-3
TiO_2	>0-1,7
Sb_2O_3	0-0,5

und übliche Läutermittel.

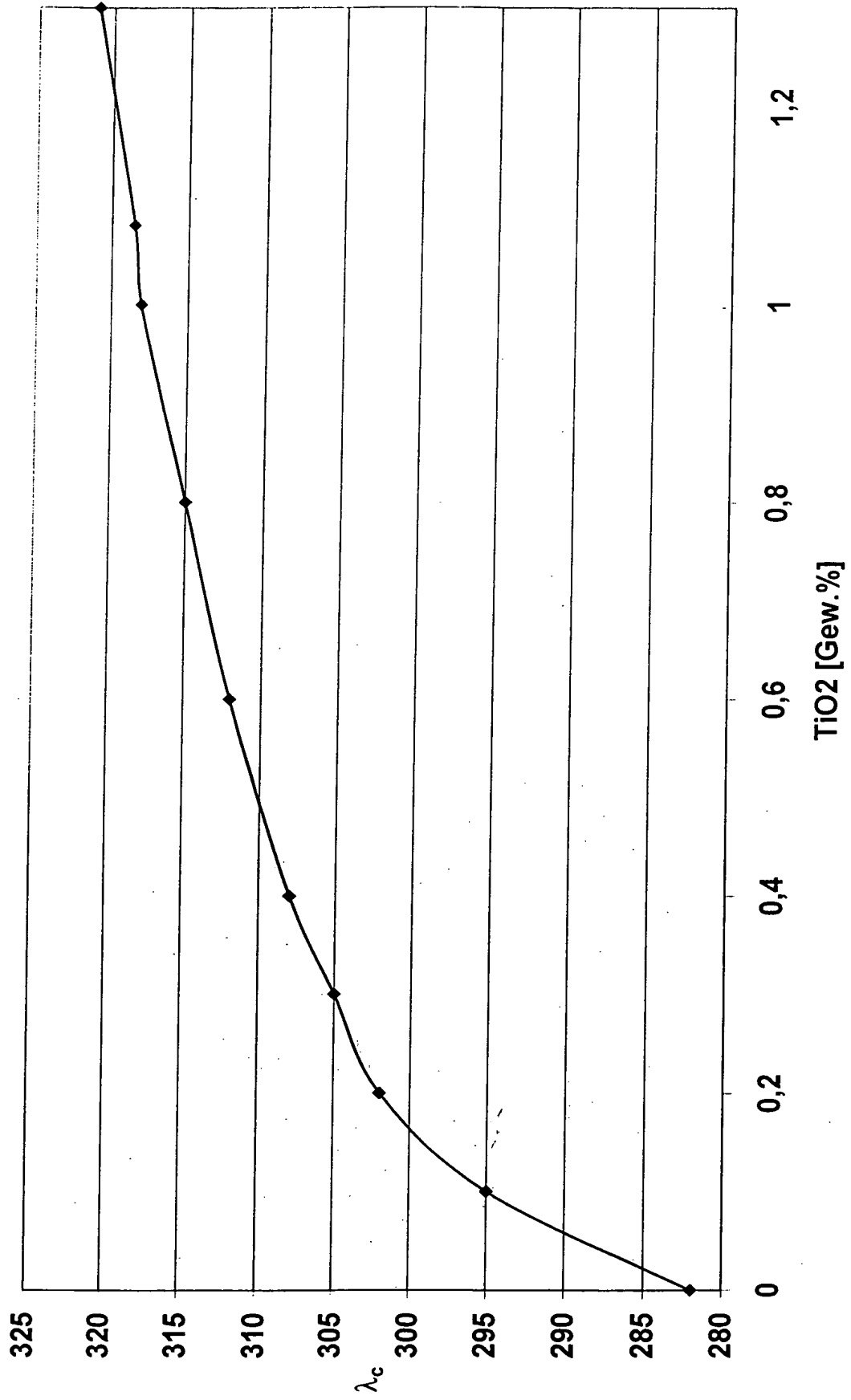
Kantenlage in Abhängigkeit von TiO₂-Gehalt

Fig. 1